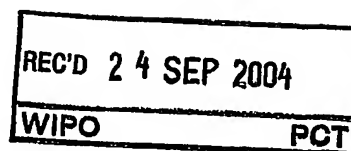




PCT/FR 2004/050294



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 21 JUL. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cédex 08  
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: <i>26 juillet 2003</i> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: <i>0350368</i> DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: <i>75 Paris</i> DATE DE DÉPÔT: <i>26 juillet 2003</i>	Gabriel LE MOENNER L'AIR LIQUIDE SA 75 Quai d'Orsay 75321 PARIS CEDEX 07 France
Vos références pour ce dossier: S6343GLM	

<b>1 NATURE DE LA DEMANDE</b>								
Demande de brevet								
<b>2 TITRE DE L'INVENTION</b>								
Procédé de production d'hydrogène par adsorption et installation pour la mise en oeuvre de ce procédé								
<b>3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE</b>								
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Pays ou organisation</th> <th>Date</th> <th>N°</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td> </td> <td> </td> <td> </td> </tr> </tbody> </table>			Pays ou organisation	Date	N°			
Pays ou organisation	Date	N°						
<b>4-1 DEMANDEUR</b>								
Nom  Suivi par Rue Code postal et ville Pays Nationalité Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF N° de téléphone N° de télécopie Courrier électronique	L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME A DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE Gabriel LE MOENNER 75 Quai d'Orsay 75321 PARIS CEDEX 07 France France Société anonyme 552 096 281 241A 01 40 62 51 27 01 40 62 56 95 gabriel.le_moenner@airliquide.com							

<b>5A MANDATAIRE</b>				
Nom	LE MOENNER			
Prénom	Gabriel			
Qualité	Liste spéciale, Pouvoir général: PG10568			
Cabinet ou Société	L'AIR LIQUIDE SA			
Rue	75 Quai d'Orsay			
Code postal et ville	75321 PARIS CEDEX 07			
N° de téléphone	01 40 62 51 27			
N° de télécopie	01 40 62 56 95			
Courrier électronique	gabriel.le_moenner@airliquide.com			
<b>6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS</b>				
	Fichier électronique	Pages	Détails	
Texte du brevet	textebrevet.pdf	8	D 5, R 2, AB 1	
Dessins	dessins.pdf	1	page 1, figures 1	
Désignation d'inventeurs				
Pouvoir général				
<b>7 MODE DE PAIEMENT</b>				
Mode de paiement	Prélèvement du compte courant			
Numéro du compte client	516			
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>				
Etablissement immédiat				
<b>9 REDEVANCES JOINTES</b>				
	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt	EURO	0.00	1.00	0.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	EURO	320.00	1.00	320.00
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	15.00	1.00	15.00
Total à acquitter	EURO			335.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**Signé par**

Signataire: FR, L' Air Liquide SA, G.Le Moenner

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

**Fonction**

L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME A DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE (Demandeur 1)



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

## Réception électronique d'une soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet : X

Demande de CU :

<b>DATE DE RECEPTION</b>	24 juillet 2003	<b>Dépôt en ligne: X</b> <b>Dépôt sur support CD:</b>
<b>TYPE DE DEPOT</b>	INPI (PARIS) - Dépôt électronique	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUE PAR L'INPI</b>	0350368	
<b>Vos références pour ce dossier</b>	S6343GLM	

<b>DEMANDEUR</b>	L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME A DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE
Nom ou dénomination sociale	
Nombre de demandeur(s)	1
Pays	FR

**TITRE DE L'INVENTION**  
Procédé de production d'hydrogène par adsorption et installation pour la mise en oeuvre de ce procédé

<b>DOCUMENTS ENVOYES</b>	Requetefr.PDF	application-body.xml
package-data.xml	ValidLog.PDF	fee-sheet.xml
Design.PDF	Comment.PDF	textebrevet.pdf
FR-office-specific-info.xml	indication-bio-deposit.xml	request.xml
desslms.pdf		

<b>EFFECTUE PAR</b>	G.Le Moenner
Effectué par:	
Date et heure de réception électronique:	24 juillet 2003 14:50:02
Empreinte officielle du dépôt	97:7D:51:54:1F:DA:05:E6:9F:BA:A7:72:32:56:3C:1E:AE:9F:80:73

/ INPI PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL  
INSTITUT 20 bis, rue de Saint Petersburg  
NATIONAL DE 75000 PARIS cedex 08  
LA PROPRIÉTÉ Téléphone : 01 53 04 53 04  
INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 93 59 30

La présente invention concerne les procédés de production/épuration  
5 d'hydrogène par adsorption à variation de pression dans une unité PSA d'un gaz  
de charge à une première pression contenant de l'hydrogène avec envoi de  
résiduaire comprimé dans un réseau de distribution du mélange gazeux  
combustible à une deuxième pression et contenant également de l'hydrogène.

Dans les installations classiques de production d'hydrogène à partir d'un  
10 gaz de charge, l'hydrogène est produit, aux pertes de charge près, à la pression  
haute du gaz de charge, le résiduaire du PSA étant quant à lui généralement  
évacué en basse pression dans un réseau de distribution de mélange gazeux  
combustible (dit « réseau fuel gaz ») présent sur les grands sites industriels et  
15 véhiculant des mélanges d'hydrocarbure et d'hydrogène moyenne pression issus  
de purges diverses et destinés à être brûlés, notamment dans une chaudière  
pour produire de la vapeur.

Ces unités PSA présentent le défaut d'être limitées en rendement  
d'extraction, ce qui fait qu'une partie non négligeable de l'hydrogène du gaz de  
charge est perdu dans le résiduaire et dans le réseau de mélange gazeux  
20 combustible.

Pour passer d'un rendement légèrement supérieur à 72% à un rendement  
légèrement supérieur à 80%, il a été proposé de multiplier les équilibrages entre  
les bouteilles de l'unité PSA, ce qui nécessite néanmoins un investissement  
important (plus grand nombre d'adsorbeurs, généralement unitairement plus  
25 gros).

Une deuxième approche pour améliorer le rendement consiste à diminuer  
la pression de régénération en extrayant le résiduaire sous une pression réduite  
légèrement supérieure à la pression atmosphérique, le rendement pouvant alors  
atteindre, au prix de l'adjonction d'un compresseur, des valeurs de l'ordre de  
30 90%.

Par ailleurs, en recyclant, avec compression, une partie du résiduaire PSA  
dans le gaz de charge, on peut atteindre des rendements de l'ordre de 95%,  
mais au prix d'un compresseur supplémentaire.

La présente invention a pour objet de proposer un procédé de production d'hydrogène amélioré permettant, sans surcoûts significatifs, d'obtenir des rendements supérieurs à 95%, atteignant, voire dépassant les 100%

5 Pour ce faire, le procédé selon l'invention comprend en outre l'étape de prélever une fraction de mélange gazeux combustible, de la comprimer sensiblement à la pression du gaz de charge et de l'injecter comme gaz de charge additionnel dans l'unité PSA, par exemple en mélange dans le gaz de charge.

10 En effet, alors que, même avec un gaz de charge riche en hydrogène, par exemple avec une teneur en hydrogène supérieure à 70%, la composition du résiduaire devient rapidement pauvre lorsqu'on augmente le rendement de l'unité PSA, tombant rapidement au-dessous de 30% dès que les rendements d'extraction deviennent supérieurs à 85%, les inventeurs ont mis en évidence que, dans la majorité des cas, la teneur en hydrogène dans le réseau de  
15 distribution de mélange gazeux combustible était supérieure à ces valeurs, généralement de l'ordre de 35 à 50%, et qu'il était donc judicieux de constituer une alimentation secondaire de l'unité PSA avec ce fluide riche en hydrogène plutôt qu'avec du résiduaire recyclé.

Avec le procédé selon l'invention, pour une même production on aura  
20 besoin d'introduire moins de gaz de charge, diminuant ainsi la compression nécessaire et généralement la taille de l'unité PSA pour un gain en énergie et en investissement. Il devient également possible, pour une même quantité d'impuretés introduites dans l'unité PSA et/ou pour une même quantité de gaz comprimé, de traiter sensiblement plus d'hydrogène et d'augmenter la  
25 production pour atteindre, comme susmentionné, des rendements supérieurs à 98%.

L'utilisation de lits multiples, mettant en œuvre des adsorbants différents à fonctionnalités spécifiques, tels que l'alumine activée, les gels de silices, les charbons actifs et les zéolithes adéquates, permettent de gérer l'introduction  
30 dans les PSA de constituants non désirés normalement non présents dans le gaz de charge principal.

La présente invention a également pour objet une installation pour la mise en œuvre de ce procédé, comprenant :

- au moins une conduite de fourniture de gaz de charge ;
- au moins une ligne de mélange gazeux combustible ;
- au moins une unité PSA de séparation de gaz par adsorption ayant une entrée reliée à la conduite de gaz de charge, une sortie de gaz de production et

5 au moins une sortie de gaz résiduaire ;

- un premier compresseur reliant la sortie de gaz résiduaire à la ligne de mélange gazeux combustible ; et

- un deuxième compresseur reliant la ligne de mélange gazeux compressible à l'entrée de l'unité PSA, typiquement à la conduite de gaz de

10 charge.

Selon une caractéristique plus particulière de l'invention, les premier et deuxième compresseurs utilisent des sous-ensembles communs et constituent par exemple des étages différents de compression sur une ligne d'arbres commune.

15 Avec un tel agencement, l'adjonction de l'alimentation secondaire de l'unité PSA obtenue en comprimant une fraction prélevée sur le réseau de mélange gazeux combustible permet, à bon compte par rapport à une solution classique, d'augmenter le rendement d'extraction en hydrogène et ce, de façon plus efficace que par la mise en œuvre d'un recyclage d'une partie du résiduaire

20 de l'unité PSA.

La présente invention sera maintenant décrite en relation avec un mode de réalisation donné à titre illustratif mais nullement limitatif, faite en relation avec le dessin annexé, sur lequel :

- la figure 1 est une vue schématique d'une installation pour la mise

25 en œuvre du procédé selon l'invention.

Sur la figure unique, on reconnaît une unité PSA de production d'hydrogène par adsorption à variation de pression 1 comprenant au moins quatre adsorbants contenant chacun au moins un adsorbant capable de séparer l'hydrogène d'un mélange gazeux contenant de l'hydrogène, typiquement un

30 charbon actif et/ou une zéolite.

L'unité PSA 1 comporte une entrée 2 recevant un gaz de charge à haute pression, typiquement entre 15 et 45 bars, dans une conduite 3 provenant par exemple d'une unité de réformage catalytique et contenant au moins 60%,

avantageusement au moins 70% d'hydrogène. L'unité PSA 1 comporte une sortie 4 pour l'alimentation d'une conduite 5 de fourniture, sensiblement à la même pression que le gaz de charge d'hydrogène à pureté élevée vers des postes utilisateurs 6 du site.

5 L'unité PSA 1 comporte au moins une sortie de gaz résiduaire 7, appauvri en hydrogène, acheminé, via une conduite 8 incorporant un compresseur d'extraction 9, vers une ligne 10 convoyant sur le site un mélange gazeux combustible destiné à alimenter des brûleurs 11 pour la chauffe d'éléments actifs ou passifs du site industriels et contenant au moins 30%, avantageusement  
10 entre 35 et 50% d'hydrogène.

Avec cet agencement, le gaz résiduaire est extrait, à la sortie 7, à une pression basse, de l'ordre de 1,1 à 2 bars, et est comprimé, par le compresseur 9 à la pression régnant dans la ligne 10, typiquement comprise entre 3 et 8 bars.

Selon un aspect de l'invention, une conduite 12 incorporant un  
15 compresseur 13 relie un point de la ligne 10 en amont de la zone de raccordement de la ligne 10 avec la conduite 8 à la conduite de fourniture de gaz de charge 3, le compresseur 13 portant la fraction du flux de mélange gazeux combustible prélevé dans la ligne 10 à la pression haute de la conduite 3 pour réinjecter dans le gaz de charge une quantité additionnelle d'hydrogène  
20 disponible dans le mélange gazeux combustible.

Selon un aspect de l'invention, les compresseurs 9 et 13 sont agencés pour mettre en commun certains sous-ensembles, par exemple une centrale d'huile commune, un système de réfrigération commun, voire un système d'entraînement commun, comme figuré par la ligne 14 sur la figure.

25 Ainsi, de préférence, les deux compresseurs 9 et 13 sont regroupés dans une seule machine avec un ou plusieurs étages dédiés à chacun des compresseurs, lesdits étages pouvant être des pistons, des roues, des vis.

En intégrant ainsi des fonctionnalités des deux compresseurs, on peut aboutir à des économies d'échelle de l'ordre de 30 à 40% sur l'investissement.

30 Quoique l'invention ait été décrite en relation avec des modes de réalisation particuliers, elle ne s'en trouve pas limitée, mais est susceptible de modifications et de variantes qui apparaîtront à l'homme du métier dans le cadre des revendications ci-après.



Ainsi, l'injection dans l'unité PSA 1 d'une partie du flux de mélange gazeux combustible, via la conduite 12, peut être effectuée séparément de l'admission de gaz de charge principal 3 dans l'unité PSA 1 si le cycle retenu pour cette dernière le permet (en particulier dans le cas de plusieurs bouteilles  
5 simultanément en phase de production).

Par ailleurs, également selon les cycles de l'unité PSA 1, on peut injecter une partie du résiduaire disponible en sortie 7 de l'unité PSA 1 directement dans le réseau 10, sans compression, par exemple au début de la dépressurisation d'un adsorbeur, le résiduaire étant ensuite comprimé par le compresseur lorsque  
10 la pression dans la bouteille d'adsorbeur diminue.

Enfin, le prélèvement d'un flux de mélange gazeux de combustion peut se faire sur un réseau fonctionnant en parallèle au réseau 10 recevant le résiduaire de l'unité PSA, pourvu que ce réseau parallèle véhicule un mélange gazeux contenant au moins 30% d'hydrogène.  
15

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de production d'hydrogène par adsorption à variation de pression dans une unité PSA d'un gaz de charge à une première pression ( $P_1$ ) contenant de l'hydrogène avec envoi de résiduaire comprimé dans un réseau de distribution de mélange gazeux combustible à une deuxième pression ( $P_2$ ), inférieure à la pression ( $P_1$ ), et contenant de l'hydrogène, comprenant l'étape de prélever une fraction de mélange gazeux combustible circulant dans le réseau, de la comprimer sensiblement à la première pression ( $P_1$ ) et de l'injecter comme gaz de charge additionnel dans l'unité PSA.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape d'injecter la fraction de mélange gazeux combustible dans le gaz de charge.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la première pression ( $P_1$ ) est comprise entre 15 et 45 bars environ et la deuxième pression ( $P_2$ ) est comprise entre 3 et 8 bars environ.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le résiduaire est extrait de l'unité d'adsorption à variation de pression à une troisième pression ( $P_3$ ) comprise entre 1 et 2 bars environ.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange gazeux combustible contient au moins 30% d'hydrogène.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le mélange gazeux combustible contient entre 35 et 50% d'hydrogène, environ.

7. Installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant :

- au moins une conduite de fourniture de gaz de charge (3) ;
- au moins une ligne (10) de circulation de mélange gazeux combustible ;
- au moins une unité PSA (1) de séparation de gaz par adsorption ayant une entrée (2) reliée à la conduite de gaz de charge (3), une sortie de gaz de production (4) et au moins une sortie (7) de gaz résiduaire ;

## REVENDEICATIONS

5 1. Procédé de production d'hydrogène par adsorption à variation de pression dans une unité PSA d'un gaz de charge à une première pression ( $P_1$ ) contenant de l'hydrogène avec envoi de résiduaire comprimé dans un réseau de distribution de mélange gazeux combustible à une deuxième pression ( $P_2$ ), inférieure à la pression ( $P_1$ ), et contenant de l'hydrogène, comprenant l'étape de  
10 prélever une fraction de mélange gazeux combustible circulant dans le réseau, de la comprimer sensiblement à la première pression ( $P_1$ ) et de l'injecter comme gaz de charge additionnel dans l'unité PSA.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape d'injecter la fraction de mélange gazeux combustible dans le gaz de charge.

15 3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la première pression ( $P_1$ ) est comprise entre 15 et 45 bars environ et la deuxième pression ( $P_2$ ) est comprise entre 3 et 8 bars environ.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le résiduaire est extrait de l'unité d'adsorption à variation de pression  
20 à une troisième pression ( $P_3$ ) comprise entre 1,1 et 2 bars environ.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange gazeux combustible contient au moins 30% d'hydrogène.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le mélange gazeux combustible contient entre 35 et 50% d'hydrogène, environ.

25 7. Installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant :

- au moins une conduite de fourniture de gaz de charge (3) ;
- au moins une ligne (10) de circulation de mélange gazeux combustible ;
- 30 - au moins une unité PSA (1) de séparation de gaz par adsorption ayant une entrée (2) reliée à la conduite de gaz de charge (3), une sortie de gaz de production (4) et au moins une sortie (7) de gaz résiduaire ;

- un premier compresseur (9) reliant la sortie de gaz résiduaire (7) à la ligne (10) ; et

- un deuxième compresseur (13) reliant la ligne (10) à l'entrée (2) de l'unité PSA.

5           8. Installation selon la revendication 7, caractérisée en ce que le deuxième compresseur (13) est disposé dans une conduite (12) relevant la ligne (10) à la conduite de gaz de charge (3).

10           9. Installation selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce que le deuxième compresseur (13) est relié à la ligne (10) en amont de la connexion de cette dernière au premier compresseur (9).

10           10. Installation selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisée en ce que les premier (9) et deuxième (13) compresseurs utilisent des sous-ensembles communs.

15           11. Installation selon la revendication 10, caractérisée en ce que les premier (9) et deuxième (13) compresseurs comportent une ligne d'arbre commune (14).

- un premier compresseur (9) reliant la sortie de gaz résiduaire (7) à la ligne (10) ; et

- un deuxième compresseur (13) reliant la ligne (10) à l'entrée (2) de l'unité PSA.

5           8.     Installation selon la revendication 7, caractérisée en ce que le deuxième compresseur (13) est disposé dans une conduite (12) reliant la ligne (10) à la conduite de gaz de charge (3).

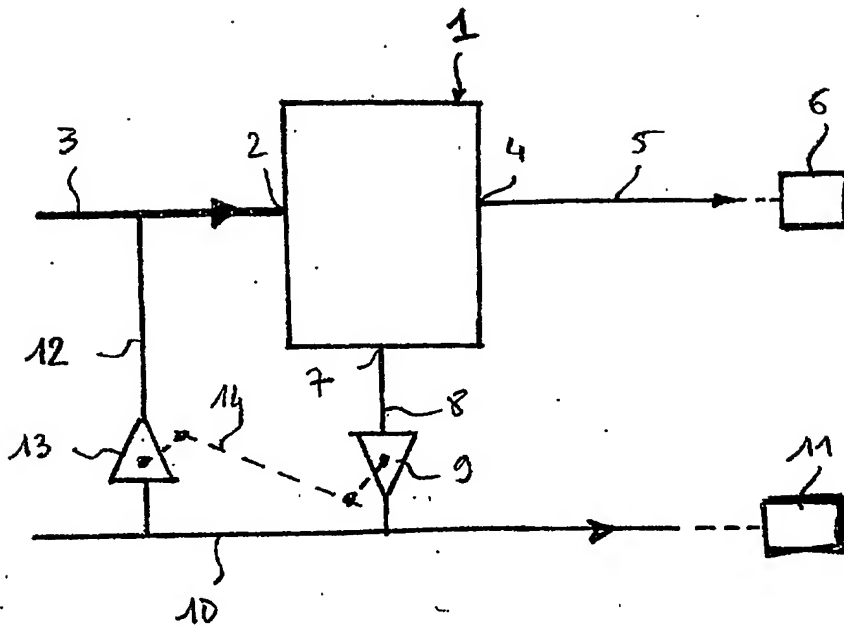
          9.     Installation selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce que le deuxième compresseur (13) est relié à la ligne (10) en amont de la connexion de  
10   cette dernière au premier compresseur (9).

          10.    Installation selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisée en ce que les premier (9) et deuxième (13) compresseurs utilisent des sous-ensembles communs.

          11.    Installation selon la revendication 10, caractérisée en ce que les  
15   premier (9) et deuxième (13) compresseurs comportent une ligne d'arbre commune (14).

DESSIN PROVISoire

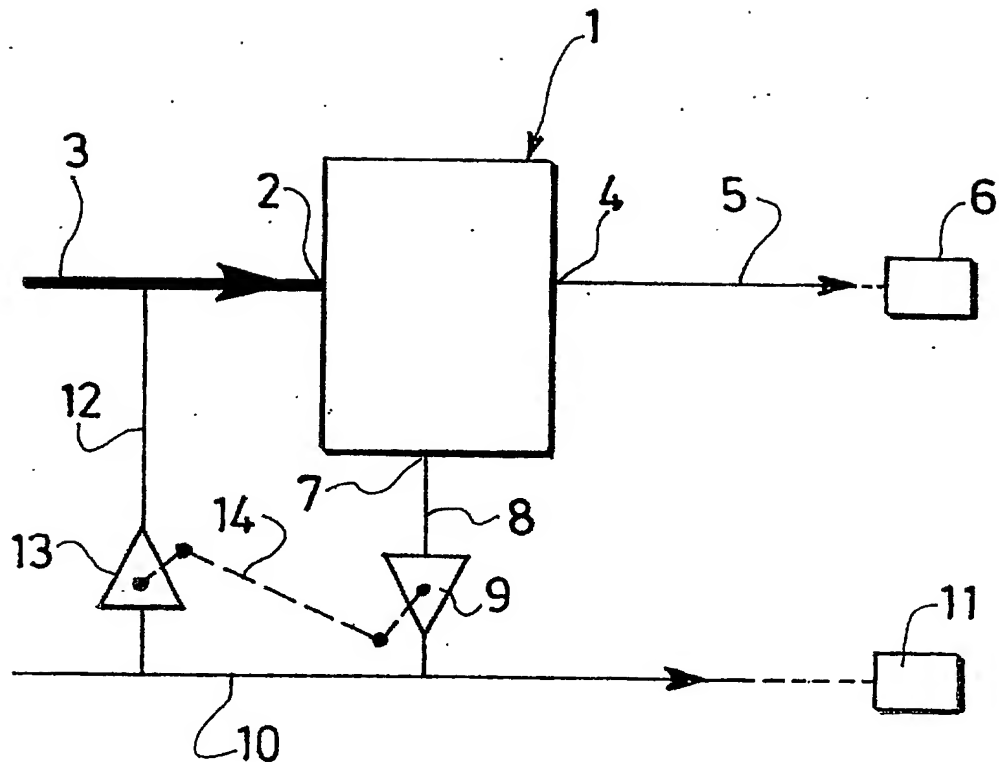
1/1



Best Available Copy

Best Available Copy

1/1





# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

## Désignation de l'inventeur

Vos références pour ce dossier	S6343GLM
N°D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0350362
TITRE DE L'INVENTION	
	Procédé de production d'hydrogène par adsorption et installation pour la mise en oeuvre de ce procédé
LE(S) DEMANDEUR(S) OU LE(S) MANDATAIRE(S):	
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S):	
Inventeur 1	
Nom	MONEREAU
Prénoms	Christian
Rue	159 rue de Charonne
Code postal et ville	75011 PARIS
Société d'appartenance	
Inventeur 2	
Nom	FUENTES
Prénoms	François
Rue	21, avenue Maurice Berteaux
Code postal et ville	78110 LE VESINET
Société d'appartenance	
Inventeur 3	
Nom	DE SOUZA
Prénoms	Guillaume
Rue	30, avenue de la République
Code postal et ville	92130 ISSY-LES-MOULINEAUX
Société d'appartenance	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

### Signé par

Signataire: FR, L' Air Liquide SA, G.Le Moenner  
Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

### Fonction

L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME A DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES  
PROCEDES GEORGES CLAUDE (Demandeur 1)